Über den motoelektrischen Effekt

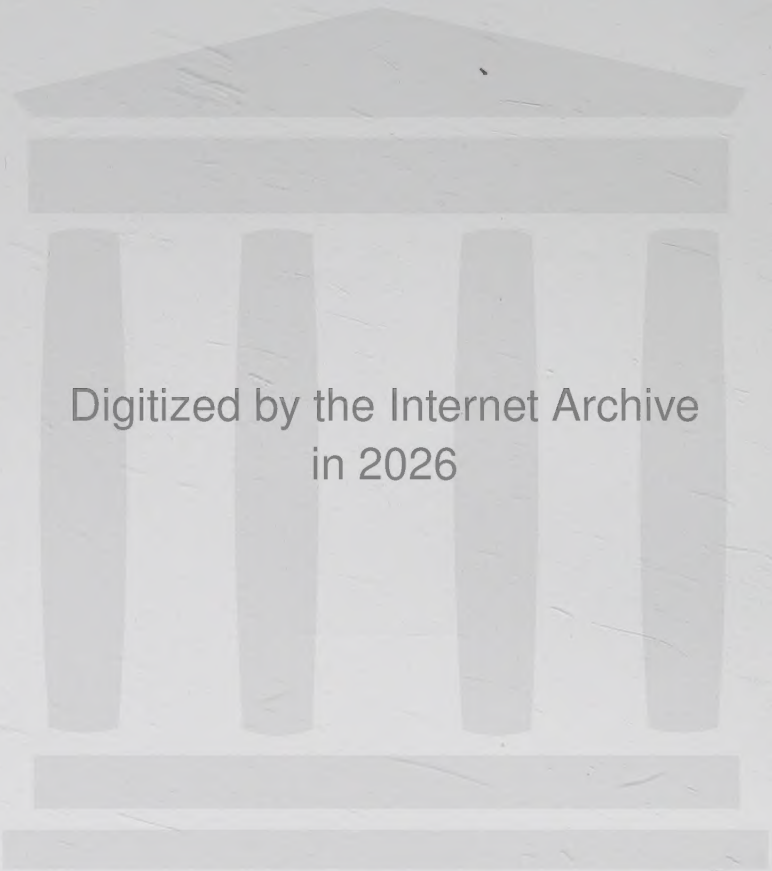
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Josef Kaspar
aus München

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1938


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546701_0114

Über den motoelektrischen Effekt

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Josef Kaspar
aus München

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *A. L. Bernoulli* und *Fr. Bürki*.

Basel, den 14. Dezember 1937.

Prof. Dr. *H. Zickendraht*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXI,
Fasciculus Quartus, 1938.

Über den motoelektrischen Effekt.

Innerhalb der letzten Jahrzehnte haben zahlreiche Autoren sich mit einer Erscheinung beschäftigt, die in Form einer Änderung der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Kette bei Bewegung einer Elektrode auftritt[1])–[15]).

Wie insbesondere *St. Procupiu* und *V. Gheorghiu* in zahlreichen Untersuchungen nachzuweisen bemüht waren, sollte dieser Effekt generell an allen galvanischen Ketten auftreten. Tatsächlich bestätigen alle vorliegenden Arbeiten praktisch diese Behauptung.

Man bezeichnet im allgemeinen diese Erscheinung als motoelektrischen Effekt *(W. Müller* und *K. Konopicky)*, die auftretende Differenz der E.M.K. der Kette mit bewegter und mit ruhender Elektrode als motoelektrisches oder Bewegungs-Potential.

Ehe auf eine kurze Besprechung der bisher erhaltenen Ergebnisse eingegangen werde, sei bemerkt, dass das experimentelle Vorgehen zahlreicher Autoren, wie später noch darzulegen sein wird, vom Standpunkt der modernen Elektrochemie als gänzlich unbefriedigend bezeichnet werden muss. Ein näheres Eingehen auf die unter diesen Bedingungen erhaltenen Zahlenwerte erübrigt sich daher von vornherein.

Allen Arbeiten gemeinsam ist die Feststellung, dass das motoelektrische Potential unabhängig von der Intensität der Bewegung ein Maximum erreicht. Die erhaltenen Potentiale schwanken zwischen etwa 0,0004 bis einige Zehntel Volt. Über das Zustandekommen des Effektes gehen die Meinungen auseinander.

---

[1]) *E. Becquerel*, Ann. Chim. Phys. **44**, 401 (1855).
[2]) *H. Helmholtz*, Wied. Ann. **11**, 737 (1880).
[3]) *Th. Richards* und *G. Behr*, Z. physikal. Ch. **58**, 301 (1907).
[4]) *J. Pionchon*, C. r. **153**, 47 (1911); C. r. **154**, 865 (1912).
[5]) *St. Procupiu*, Ann. scient. Jassy **7**, 224 (1912); J. chim. phys. **19**, 121 (1921).
[6]) *K. Bennewitz* und *J. Schultz*, Z. physikal. Ch. **124**, 115 (1926).
[7]) *W. J. Müller* und *K. Konopicky*, Akad. Wiss. Wien, Anzeiger **66/68**, 183 (1929-31); M. **53/54**, 707 (1929).
[8]) *M. O. Charmandajan* und *B. J. Perwuschin*, Z. El. Ch. **36**, 248 (1930).
[9]) *St. Procupiu*, J. chim. phys. **27**, 29 (1930).
[10]) *K. Bennewitz* und *I. Bigalke*, Z. physikal. Ch. **154**, 125 (1931).
[11]) *St. Procupiu*, Z. physikal. Ch. **154**, 325 (1931).
[12]) *M. O. Charmandajan* und *B. J. Perwuschin*, Ph. Sow. **4**, 334 (1933).
[13]) *V. Gheorghiu*, Ann. scient. Jassy **18**, 337 (1933).
[14]) *E. Newbery*, Trans. Electrochem. Soc. **67**, 223 (1935).
[15]) *E. Newbery* und *Georg A. Smith*, Trans. Electrochem. Soc. **73**, 113 (1938).

Teils sieht man im Auftreten des Effektes lediglich ein Kriterium für stattgehabte mit Konzentrationsänderungen einhergehende chemische Vorgänge an und in der Umgebung der Elektroden. Eine andere Problemstellung besteht gar nicht.

Teils will man im motoelektrischen Effekt eine Erscheinung elektrokinetischer Natur erkennen.

Die erstere Ansicht findet sich, experimentell wohl fundiert, am klarsten bei *W. J. Müller* und *K. Konopicky*; die Potentialeinstellung ist durch die Natur der Elektrode und die Konzentrationsverhältnisse in der dem Metall anliegenden Elektrolytschicht gegeben. Handelt es sich um eine sogenannte aktive, das heisst eine zu einer chemischen Reaktion mit dem Elektrolyten befähigte Elektrode, so wird die Konzentration der potentialbestimmenden Ionenart in der Umgebung der Elektrode gegenüber derjenigen im Inneren des Elektrolyten geändert.

Durch Bewegen der Elektrode wird die Diffusionsschicht teilweise oder ganz zerstört. Die durch diese Konzentrationsänderungen in der Umgebung der Elektrode bedingte Änderung des Galvanipotentials stellt den motoelektrischen Effekt dar.

Über die vorstehend dargelegten Anschauungen über das Zustandekommen des motoelektrischen Effektes gehen die von *St. Procupiu* und *V. Gheorghiu* sowie, wenn auch im bedingteren Masse, die von *M. O. Charmandajan* und *B. J. Perwuschin* entwickelten Vorstellungen weit hinaus, indem sie den motoelektrischen Effekt als durch einen durch die Bewegung verursachten Eingriff in die eigentliche Doppelschicht der Phasengrenze bedingt verstehen wollen und demgemäss den motoelektrischen Effekt als eine elektrokinetische Erscheinung registrieren. Untersucht wurden vor allem Zweiphasensysteme ohne gemeinsame (potentialbestimmende) Ionenarten (Metalle in Fremdelektrolyten, insbesondere Säuren). Daneben wurden jedoch auch einige Zweiphasensysteme mit einer gemeinsamen Ionenart untersucht, an denen ebenfalls generell ein motoelektrischer Effekt aufzutreten schien.

So erhielt *St. Procupiu*[1]) für das motoelektrische Potential e an einer Reihe von Systemen folgende Werte.

System	e
$Hg(l)/HgNO_3aq(0{,}2\text{-n.})$	0,0004 V
$Ag(s)/AgNO_3aq$ (0,2-n.)	0,0006 V
$Cu(s)/CuSO_4aq$ (0,2-n.)	0,0010 V
$Pb(s)/Pb(NO_3)_2aq$ (0,2-n.)	0,0020 V
$Ni(s)/NiSO_4aq$ (0,2-n.)	0,0320 V
$Al(s)/Al_2(SO_4)_3aq$ (0,2-n.)	0,064 V
$Zn(s)/ZnSO_4aq$ (0,2-n.)	0,040 V

In zahlreichen Fällen ergab nun die durchgehende Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des motoelektrischen Potentials das Auftreten von Maxima und Minima in den e—c-Diagrammen. Solche Extreme treten bekanntlich auch in den ζ—c-Diagrammen der Elektrokinetik auf. In der Tat baut sich die Auffassung des motoelektrischen Effektes als einer elektrokinetischen Erscheinung auf diesen Befund auf.

Diese Auffassung sollte nach *Procupiu*[2]) noch durch die von ihm angeblich festgestellte praktische Identität von motoelektrischen Potentialen einer Reihe von Metallen in Wasser mit den aus elektrophoretischen Untersuchungen gewonnenen Potentialen

[1]) *St. Procupiu*, J. chim. phys. **19**, 121 (1929).
[2]) *St. Procupiu*, Z. physikal. Ch. **154**, 325 (1931).

der gleichen Metalle in Wasser gestützt werden. Tatsächlich ergibt eine auch nur oberflächliche Betrachtung der von *St. Procupiu*[1]) mitgeteilten Gegenüberstellung, insbesondere wenn noch die neueren Ergebnisse der motoelektrischen Untersuchungen *V. Gheorghiu*'s[2]) herangezogen werden, allenfalls eine grössenordnungsmässige Übereinstimmung.

Die von den gleichen Autoren versuchte Deutung der erhaltenen „elektrokinetischen" Effekte ist abzulehnen, da die Begriffe der diffusen und der Diffusions-Schichten verwischt und verwechselt werden.

Wir sind nun der Ansicht, dass die bisherigen Untersuchungsmethoden in keiner Weise geeignet waren, das Auftreten eines elektrokinetischen Effektes darzutun und halten insbesondere auch die Feststellung der grössenordnungsmässigen Übereinstimmung von motoelektrischen und elektrokinetischen ζ-Potentialen sowie das Vorhandensein irgendwelcher Maxima und Minima in den e-c-Diagrammen für keine ausreichenden Belege für die elektrokinetische Natur des motoelektrischen Effektes. Diese Ansicht gründet sich auf die des Näheren noch zu erörternde Tatsache, dass aus der Änderung der E.M.K. einer Kette infolge Elektrodenbewegung allein nur dann auf einen Eingriff in die Doppelschicht und damit auf einen elektrokinetischen Effekt geschlossen werden kann, wenn durch anderweitige Kriterien das Vorhandensein eines echten thermodynamischen Gleichgewichtszustandes der beiden Phasen des der Beobachtung unterliegenden Systems sichergestellt ist.

Die praktische Nichtbeachtung dieser Forderung bei der Durchführung der Untersuchungen beruhte offensichtlich auf unklaren Vorstellungen über den Aufbau der Phasenübergänge.

Zwischen zwei sich unmittelbar berührenden elektrisch leitenden und in thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Phasen besteht bekanntlich ein konzentrationsabhängiges Übergangsgebiet: die sogenannte elektrolytische Doppelschicht.

Auf Grund der hinsichtlich ihrer Forderung am besten erfüllten Adsorptionstheorie der elektrolytischen Doppelschicht[3])[4]) haben wir anzunehmen, dass sich die Ladung der (metallischen) Phase I flächenhaft homogen über die Phasengrenze verteilt, während die Ladung des in die (Lösungs-) Phase II fallenden Teiles der Doppelschicht sich aus einer an der Phasengrenze festadsorbierten Schicht homogen verteilter Ladung von molekularer Dicke und einer „Schicht" diffus verteilter Ladung mit gegen das Innere asymptotisch gegen Null abnehmender Dichte zusammensetzt.

Da die Ladungsdichte an jeder Stelle der Doppelschicht gegeben ist durch:

$$\delta e = \mathfrak{F} \Sigma z_i \, {}_{\mathrm{II}}c_i \qquad (1)$$

$\mathfrak{F}$ = Faradaykonstante.
z_i = Algebraische Wertigkeit.
${}_{\mathrm{II}}c_i$ = Konzentration (Mol/cm^3) der i-ten Ionenart in der Phase II.
δe = Ladungsdichte.

so besteht also innerhalb des Gebietes der Doppelschicht ein Konzentrationsgefälle der an ihr beteiligten Ionenarten. Dieses Konzentrationsgefälle innerhalb der (diffusen) Doppelschicht bietet jedoch zu keinerlei Diffusionsprozessen Anlass, da die Summe der elektrostatischen, molekularen und osmotischen Kräfte an jeder Stelle gleich Null ist.

[1]) *St. Procupiu*, J. chim. phys. **27**, 29 (1930).
[2]) *V. Gheorghiu*, Ann. scient. Jassy **18**, 337 (1933).
[3]) *O. Stern*, Z. El. Ch. **30**, 508 (1924).
[4]) *J. Kaspar*, Helv. **21**, 650 (1938).

Besteht im gesamten System noch kein thermodynamisches Gleichgewicht, so existieren an den Phasenübergängen ausser den bereits erwähnten Konzentrationsgefällen der diffusen Doppelschicht zusätzliche Gebiete, in welchen die Konzentrationen der aufbauenden Ionenarten von den im Inneren vorhandenen differieren.

Diese Gebiete sind nur temporäre Erscheinungen und werden durch Diffusionsprozesse vernichtet. Für das Gesamtgebiet solcher Diffusionsschichten gilt an Stelle der Gleichung (1) die Elektroneutralitätsbedingung:

$$\mathfrak{F} \sum z_{i\,\mathrm{II}} c_i = 0 \qquad (2)$$

Dagegen braucht die Elektroneutralitätsbedingung nicht für jede einzelne Stelle des Diffusionsgebietes erfüllt zu sein, vielmehr können auf Grund verschieden schneller Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Ladungsüberschüsse entstehen, die die bekannten Flüssigkeitspotentiale hervorrufen.

Lassen wir auf die Grenzschichten der vorerwähnten Systeme äussere Kräfte wirken, so werden diese je nach ihrer Art und Wirkungsmöglichkeit eine Reihe von Effekten verursachen.

An einem sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Zweiphasensystem können äussere Kräfte ausschliesslich in der Doppelschicht wirksam werden.

Bei den Erscheinungen der Elektroosmose und des Strömungsstromes besteht die Wirkung der äusseren Kräfte in einer der Phasentrennungsfläche parallelen Verschiebung der Ladung der diffusen Doppelschicht; das aus der Steighöhe bzw. dem Strömungspotential errechnete *Freundlich*'sche ζ-Potential stellt, wie bereits schon *Stern* zeigte, das Potential der Grenze adsorbierte/diffuse Schicht gegen das Innere der Lösungsphase dar. Das transversal zu messende Galvanipotential der festen gegen die flüssige Phase wird bei einem solchen „longitudinalen" Vorgang (Parallelverschiebung der Ladung) nicht geändert.

Dagegen tritt eine Galvanipotentialänderung dann ein, wenn durch die Wirksamkeit äusserer Kräfte eine Transversalverschiebung (senkrecht zur Phasentrennungsfläche) der Ladungen der Doppelschicht erreicht wird.

Zweifellos muss nun der motoelektrische Effekt, sofern er elektrokinetischer Natur ist, in einer solchen Transversalverschiebung der Doppelschichtladungen bestehen. Entsprechend dem aufgezeigten Mechanismus kann die durch die Transversalverschiebung erfolgende Potentialänderung keineswegs identisch mit dem *Freundlich*'schen Potential sein, vielmehr wird durch sie ein prinzipiell neues elektrokinetisches Potential, das transversale elektrokinetische Potential definiert.

Befand sich das der Beobachtung unterliegende System noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so verursacht die Relativbewegung der Phasen eine Reihe zusätzlicher Effekte, die als Folge der konvektiven Störung der Diffusionsschichten auftreten. Sie bestehen insbesondere in einer teilweisen oder gänzlichen Vernichtung der Diffusionspotentiale sowie in einer nachfolgenden Neueinstellung des Galvanipotentials entsprechend den veränderten Konzentrationsverhältnissen in der Umgebung der Elektrode.

Entsprechend den vorstehenden Ausführungen besteht das motoelektrische Potential aus dem durch Ladungsverschiebung verursachten transversalen elektrokinetischen Potential (ξ) und dem durch Konzentrationsänderungen bedingten Konvektionspotential.

Aus dem motoelektrischen Potential kann daher nur dann auf die Existenz eines elektrokinetischen Effektes geschlossen werden, wenn das Konvektionspotential sicher Null war, m. a. W.: wenn sich das System in einem echten thermodynamischen Gleichgewichtszustand befand.

Eine solche der eigentlichen motoelektrischen Untersuchung vorausgehende Prüfung des Systems auf das Vorhandensein eines echten Gleichgewichtszustandes ist bisher nicht durchgeführt worden. Das Eintreten eines stationären Zustandes kann keineswegs als hin-

reichendes Kriterium erachtet werden, da zahlreiche Umstände einen quasistationären Zustand vorzutäuschen vermögen.

Liegt ein elektrochemisches Zweiphasensystem I/II (Metall/Mischphase) mit einer gemeinsamen, potentialbestimmenden Ionenart i vor, so erhält man für die E.M.K. einer dieses System als Anfangsglied enthaltenden N-phasigen Kette I/N:

$$_{\mathrm{I/N}}E = \Sigma \Delta\varphi = {}_{\mathrm{I/N}}E^0 + \frac{RT}{z_i \mathfrak{F}} \ln {}_{\mathrm{II}}a_i \tag{3}$$

Im allgemeinen wird man nun die Flüssigkeitspotentiale der Galvanikette während den vorzunehmenden Aktivitätsänderungen der i-ten Ionenart in der Phase II nicht konstant halten können, so dass es sich empfiehlt, deren Beträge aus der Gleichung (3) herauszunehmen. Die Elimination werde durch || angedeutet. Für die N-phasige Kette erhält man alsdann:

$$_{\mathrm{I}\|\mathrm{N}}E = {}_{\mathrm{I}\|\mathrm{N}}E^0 + \frac{RT}{z_i \cdot \mathfrak{F}} \ln {}_{\mathrm{II}}a_i \tag{4}$$

Entsprechend der vorstehenden Ableitung ist der Nachweis der Gültigkeit der Beziehung (4) identisch mit dem Nachweis der Phasenhomogenität der Phasen I und II.

Es lässt sich leicht zeigen, dass für Zweiphasensysteme mit mehr als einer potentialbestimmenden Ionenart im allgemeinen keine Homogenität der Lösung (II) zu erwarten ist.

So erhält man z. B. für ein Zweiphasensystem mit den zwei potentialbestimmenden Ionenarten i und j für die elektrochemischen Potentiale:

$$_{\mathrm{I}}\eta_i = {}_{\mathrm{I}}\mu_i + z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot {}_{\mathrm{I}}\varphi \qquad {}_{\mathrm{II}}\eta_i = {}_{\mathrm{II}}\mu_i + z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot {}_{\mathrm{II}}\varphi$$
$$_{\mathrm{I}}\eta_j = {}_{\mathrm{I}}\mu_j + z_j \mathfrak{F} \cdot {}_{\mathrm{I}}\varphi \qquad {}_{\mathrm{II}}\eta_j = {}_{\mathrm{II}}\mu_j + z_j \cdot \mathfrak{F} \cdot {}_{\mathrm{II}}\varphi$$

Das elektrochemische Gleichgewicht ist gegeben durch:

$$_{\mathrm{I}}\eta_i = {}_{\mathrm{II}}\eta_i \qquad {}_{\mathrm{I}}\eta_j = {}_{\mathrm{II}}\eta_j$$

Damit erhalten wir:

$$_{\mathrm{I}}\mu_i - {}_{\mathrm{I}}\mu_j = {}_{\mathrm{II}}\mu_i - {}_{\mathrm{II}}\mu_j = {}_{\mathrm{II}}\mu_i^0 - {}_{\mathrm{II}}\mu_j^0 + RT \ln \frac{{}_{\mathrm{II}}a_i}{{}_{\mathrm{II}}a_j}$$

$$_{\mathrm{II}}\left(\frac{a_i}{a_j}\right) = e^{\frac{{}_{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}^0}\mu_i - {}_{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}^0}\mu_j}{RT}} \tag{5}$$

d. h. ein thermodynamisches Gleichgewicht kann überhaupt nur bei einem definierten Verhältnis der Aktivitäten der beiden Ionenarten in der Phase II existieren. Da im allgemeinen dieses Verhältnis nicht vorgegeben ist, wird die wirksame elektrochemische Potentialdifferenz ein solches Aktivitätsverhältnis unter Ionenübergängen zwischen den beiden Phasen zunächst in den Grenzschichten der Lösungsphase (II) unter allmählicher Durchsetzung der ganzen Phase hervorzurufen versuchen.

In einem Zweiphasensystem mit zwei oder mehr potentialbestimmenden Ionenarten besteht daher im allgemeinen keine Homogenität der Lösung (II).

Elektroden, die auf mehr als eine Ionenart ansprechen, bezeichnet man bekanntlich auch als mehrfache Elektroden. Aktive Elektroden im Sinne der Ausführungen von *Müller* und *K. Konopicky* sind offenbar sich mehrfach verhaltende Elektroden.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass der mehrfache Charakter einer Elektrode in vielen Fällen praktisch nicht von vornherein selbstverständlich sein wird. Vielmehr werden praktisch alle Verunreinigungen, Gasokklusionen und dergl. von Einstoffelektroden dieser einen mehrfachen Charakter verleihen.

Für alle Mehrfachelektroden, gleichgültig welcher Herkunft, ist jedoch charakteristisch, dass sie nicht ein durch die Gleichung (4) mittelbar definiertes Galvanipotential besitzen können.

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich, dass zur Ermittlung eines elektrokinetischen Transversaleffektes (motoelektrischer Effekt erster Art) nur Zweiphasensysteme mit einer potentialbestimmenden Ionenart mit einem im Sinne der Gleichung (4) definierten Galvanipotential herangezogen werden dürfen.

Die zahlreichen, insbesondere von *St. Procupiu* und *V. Gheorghiu* durchgeführten Untersuchungen an andersgearteten Systemen können daher nicht als hinreichend bezeichnet werden.

Zeigen Zweiphasensysteme mit mehr als einer gemeinsamen Ionenart entsprechend Gleichung (5) Inhomogenitäten der Lösungsphase (II), die praktisch die üblichen Kontrollzeiten weit überdauern, so weisen jedoch auch die Zweiphasensysteme mit einer gemeinsamen Ionenart eine, wenn auch praktisch schnell vorübergehende Inhomogenitätsperiode der Lösungs-Phase auf. Diese wird verursacht durch den mit der Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts verbundenen und als potentialbestimmende Ionenadsorption bezeichneten Übergang potentialbestimmender Ionen aus der Phase I in die Phase II.

Es ist daher keineswegs angängig, die zu untersuchenden Systeme unmittelbar nach ihrer Herstellung *(St. Procupiu, V. Gheorghiu)* zu untersuchen. Bei den nachfolgenden Untersuchungen wurden die Systeme daher erst nach Ablauf mehrerer Stunden kontrolliert und durch eine etwa eine Minute anhaltende schwache Elektrodenbewegung die vollkommene Vernichtung evtl. noch vorhandener Diffusionsgebiete herbeigeführt. Eine zuweilen dabei auftretende geringe Potentialänderung (0,1 mV) wurde dementsprechend noch nicht registriert; tatsächlich kann diese als Folge einer vorübergehenden Störung nicht reproduziert werden. Enthält die Elektrode von aussen wenig zugängliche Hohlräume, so kann die potentialbestimmende Ionenadsorption zu mehr oder weniger permanenten Störungen Anlass geben. Elektroden dieser Art sind von den Untersuchungen auszuschliessen.

Bei der Wahl geeigneter Zweiphasensysteme werden wir zu beachten haben, dass diese bei der Kleinheit der zu erwartenden Effekte hervorragende Konstanz, Reproduzierbarkeit und Definition hinsichtlich ihres Galvanipotentials aufweisen müssen.

Wie u. a. die Untersuchungen von *G. N. Lewis*[1]), *Noyes* und *Brann*[2]) sowie von *Brester*[3]) gezeigt haben, werden diese Forderungen unter gewissen Voraussetzungen von dem System:

$$Ag(s)/Ag^{+}\,aq$$

erfüllt.

Um eine möglichst umfassende Kontrolle der Werte zu erleichtern, wurden die Systeme in Ketten untersucht, deren E.M.K. durch die sorgfältigen Messungen *Brester*'s zum Teil bereits bekannt war,

[1]) *Lewis*, Am. Soc. **28**, 158 (1906).
[2]) *Noyes* und *Brann*, Am. Soc. **34**, 1016 (1912).
[3]) *Brester*, R. **46**, 228 (1927).

und die Gültigkeit der Beziehung für das Galvanipotential durch den Nachweis der Erfüllung der Gleichung (4) als erbracht erachtet werden konnte. Das System wurde in folgenden Ketten untersucht:

A. $Ag/AgNO_3aq(x\text{-n.})/KNO_3aq(1{,}7\text{-n.}),\ NaNO_3aq(0{,}3\text{-n.})/D.E.$

B. $Ag/Ag_2SO_4aq(x\text{-n.})/KNO_3aq(1{,}7\text{-n.}),\ NaNO_3aq(0{,}3\text{-n.})/D.E.$

D.E. = Dezinormalkalomelelektrode.

Es darf als bekannt vorausgesetzt werden, dass die Herstellung von Elektroden, die den Anforderungen einer Normalpotentialbestimmung genügen, nur durch Verwendung spezieller Herstellungsverfahren und Materialien grösstmöglichsten Reinheitsgrades gelingt.

Da die Galvanipotentiale erhebliche Temperaturkoeffizienten besitzen, muss auf hinreichende Temperaturkonstanz geachtet werden, sollen nicht durch einen durch die Elektrodenbewegung verursachten raschen Temperaturausgleich zwischen Gefässwänden und Innerem des Untersuchungsgefässes motoelektrische Effekte vorgetäuscht werden.

Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Potentialdifferenzen wurde durch Vergleich der mit Hilfe von Temperaturkoeffizienten aus diesen errechneten Werte für 25° C ermittelt.

Durch Vergleich der Werte für 25° C mit den von *Brester* für die gleiche Temperatur an derselben Kette ermittelten Potentialdifferenzen wurde das zu untersuchende System einer letzten Kontrolle unterworfen. Für Ketten mit $AgNO_3$-Konzentrationen von 10^{-4}-n. und 10^{-5}-n. wurde bei nahezu gleicher Konstanz und Reproduzierbarkeit die Existenz von im Sinne der Gleichung (4) definierten Galvanipotentialen festgestellt. Die Herstellung und Untersuchung dieser Ketten war von besonderer Wichtigkeit, da *St. Procupiu* und *V. Gheorghiu* im allgemeinen innerhalb des genannten Konzentrationsbereiches ein starkes Ansteigen und deutliches Hervortreten des motoelektrischen Effektes glaubten feststellen zu können. Von dem zur Verwendung gelangenden Messverfahren werden wir insbesondere verlangen müssen, dass der durch Messung erfolgende Eingriff in das zu untersuchende System nicht selbst Inhomogenitäten hervorruft. Die prinzipiell mit jedem Stromfluss verbundenen Polarisationserscheinungen sind daher praktisch auf ein gegenüber den zu messenden Grössen nicht mehr ins Gewicht fallendes Mass zu beschränken.

Die Potentialmessungen wurden daher mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters durchgeführt.

Unter Beachtung aller vorstehend diskutierten Punkte ergab sich nunmehr folgendes Untersuchungsverfahren: Die nach spezieller Vorschrift hergestellte Silberelektrode wird in das Elektrodengefäss eingeführt und dieses gasfrei mit der Ag^{+}-Ionenlösung gefüllt. Die Elektrode wird isoliert mit der Bewegungsvorrichtung und metallisch

leitend mit den betreffenden Anschlüssen des Röhrenvoltmeters verbunden. Nach etwa zwei Stunden wird die Kette (A bzw. B) endgültig zusammengesetzt und nach einer weiteren halben Stunde die erste E.M.K.-Kontrolle vorgenommen. Die Elektrode wird nunmehr während einer Minute in schwache Bewegung versetzt. Eine eventl. auftretende E.M.K.-Änderung wird noch nicht notiert. Während der Untersuchung befindet sich die gesamte Kette auf konstanter Temperatur. Daraufhin beginnt die in Abständen von wenigen Minuten durchzuführende und sich etwa über eine Stunde erstreckende E.M.K.-Kontrolle und Notierung. In Abständen von etwa 10 bis 15 Minuten wird die Elektrode durch die Bewegungsvorrichtung eine Minute lang in Schwingung versetzt (bis zu 50 Totalschwingungen pro Sekunde) und die erfolgende E.M.K.-Änderung als motoelektrisches Potential registriert.

Das auf diese Weise erhaltene Ergebnis der motoelektrischen Untersuchungen ist vollkommen eindeutig: Die im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindlichen Zweiphasensysteme ergeben keinen motoelektrischen Effekt. Die bisher an Zweiphasensystemen beobachteten und als elektrokinetische Erscheinungen bewerteten Potentialänderungen bei Elektrodenbewegung dürften ausschliesslich auf eine unsachgemässe Untersuchung sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindlicher Systeme zurückzuführen sein.

In diesen ist das Auftreten eines motoelektrischen Effektes eine Selbstverständlichkeit: Die durch die Elektrode verursachte Konvektion greift in die Diffusionsschicht ein und erzeugt infolge von Konzentrationsänderungen Änderungen der Galvanipotentiale (Konvektionspotentiale). Als Folge nichtstationärer Vorgänge sind sie zeitabhängig und können, kritiklos in ein e-c-Diagramm eingetragen, sehr wohl jene Maxima und Minima ergeben, die die Unterlage für die Auffassung des motoelektrischen Effektes als einer elektrokinetischen Erscheinung bildeten.

Experimentelles.

Herstellung der Silberelektroden.

Als Grundmaterial diente Platin (chemisch rein, Usine de dégrossissage d'or, Genève).

5 cm lange und 0,6 bis 1 mm starke Pt-Drähte wurden mit einer ca. 15 cm langen und 0,1 mm starken Pt-Zuführung verschweisst. Das Ende der Zuführung wurde durch Verschweissen mit einem 1 cm langen und 1 mm starken Pt-Draht verstärkt. Elektroden wie Zuführungsende wurden in ca. 12 cm lange und 6 mm starke Platin-Glasröhren (*Schott & Gen.*, Jena) eingeschmolzen. Die Länge des freien Elektrodendrahtes betrug jeweils ca. 4,5 cm, die des herausragenden verstärkten Zuführungsendes ca. 0,6 cm.

Die Reinigung der Elektroden wurde mit starker, kochender Salpetersäure sowie mehrstündigem Auskochen mit mehrmals gewechseltem destilliertem Wasser durchgeführt.

Die so gereinigten Elektroden wurden zunächst aus einer Lösung von 0,1-n. Kaliumsilbercyanid und 0,2-n. Kaliumcyanid galvanisch versilbert. Die Versilberungslösung wurde sorgfältigst aus Silbernitrat *(Schering)* und Kaliumcyanid *(Schering)* bereitet. Die galvanische Versilberung wurde im Dunkeln bei 25° C mit einer Stromstärke von 0,006 Amp. ca. 3 Stunden lang durchgeführt. Man erhält einen rein weissen Niederschlag feinkörnigen Silbers. Daraufhin wird die Elektrode mindestens 5 Stunden in ca. 10-mal gewechseltem Wasser im Dunkeln ausgewaschen.

Die Elektrode wird nun unter Auffüllung der Öse mit einer nicht allzu starken Schicht aus einer Paste reinstem Silberoxyd *(Schering)* bedeckt und in einen elektrischen Ofen eingebracht. Die thermische Zersetzung des Silberoxydes erfolgt unter Atmosphärendruck bei ca. 425° C. Die Temperatur des Ofens wurde daher auf ca. 450° C gehalten und mit Hilfe eines Thermoelementes kontrolliert. Die Elektroden verblieben ca. 4 Stunden im Ofen und wurden alsdann entweder direkt in die Versuchsapparatur bzw. bei ca. 100° C in kochendes destilliertes Wasser übergeführt.

Die Oberfläche der nach diesem Verfahren hergestellten Elektroden besteht aus lockerem, porösem Silberschwamm und stellt, wie bereits *Lewis* feststellte, den stabilsten metallischen Zustand des Silbers dar.

Es sei hier angemerkt, dass kein anderes Elektrodenherstellungsverfahren auch nur annähernd gleichwertige Elektroden zu liefern vermochte.

Die Versuchslösungen wurden aus reinsten *Schering-Kahlbaum*-Präparaten hergestellt.

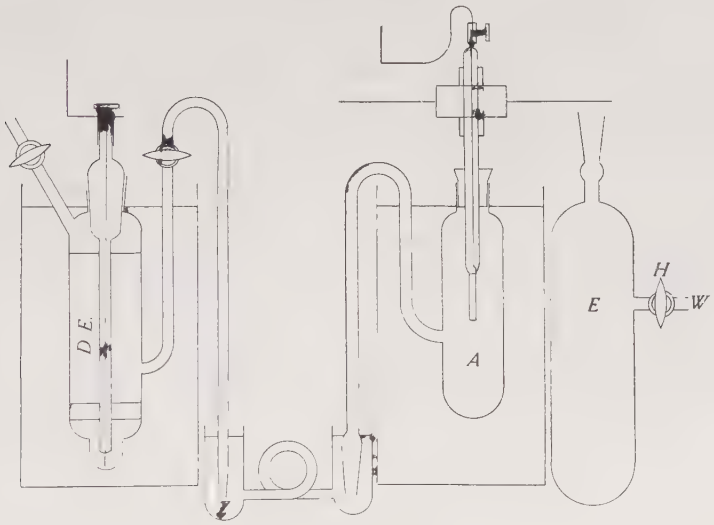


Fig. 1.

Elektrodengefässe: Die Form der verwandten Elektrodengefässe geht aus Fig. 1 hervor. Der die Elektrode haltenden Glasröhre wird in vorsichtiger Weise von oben her ein in lauwarmem Wasser gereinigter und in geschmolzenem reinem Paraffin absolut gedichter Gummistopfen übergestreift und die Elektrode durch strammes Eindrehen des Stopfens in den Glasstutzen in das sorgfältig durch Auskochen gereinigte und getrocknete Elektrodengefäss A eingeführt.

Entgasung und Füllung: Um die Elektrolytlösung möglichst gasfrei in das Elektrolytgefäss einzubringen, wird diese zuvor in einem gesonderten Entgasungsgefäss *E* entgast. Nach dem Einfüllen der Flüssigkeit wird das Gefäss *E* über den Schliff *S* mit dem Elektrodengefäss *A* verbunden. Durch Anschluss einer kräftigen Wasserstrahl-

pumpe bei W wird kurz evakuiert und das Ganze bei geschlossenem Hahn H solange sich selbst überlassen, als sich noch Gasbläschen an den Gefässwänden (insbesondere beim Klopfen erkennbar) entwickeln. Das Verfahren wird mehrmals bis zur praktischen Gasfreiheit wiederholt. Die durch Verdunsten bewirkten Konzentrationsänderungen bleiben nach diesem Verfahren, wie eine Überschlagsrechnung zeigte, für die Potentialbildung praktisch bedeutungslos. Das Elektrodengefäss wird nun durch Umkehren der gesamten Vorrichtung gefüllt. Ein evtl. noch vorhandenes winziges Glasbläschen lässt man durch das Ansatzrohr in das Entgasungsgefäss entweichen. Nach dem Druckausgleich wird das Elektrodengefäss bei angeschlossenem Entgasungsgefäss in das Thermostatenbad eingebracht, die Elektrodenglasröhre über einen Cibanit-Isolationsring an der Bewegungsvorrichtung befestigt und die Elektrode selbst mit der Messapparatur leitend verbunden. Nach etwa zwei Stunden wird das Entgasungsgefäss abgenommen und die Kette durch Anschluss des Zwischengefässes und der D.E. in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise hergestellt. Nach einer weiteren halben Stunde wird mit der ersten Potentialkontrolle begonnen.

Bewegungsvorrichtung: An einer schnellaufenden Turbine (6000 Touren pro Minute) wurde ein Excenter angebracht, durch welchen ein an ihm sowie an der Wand mit einer Stahlfeder befestigter, mehrere Meter langer Stahldraht in seiner Längsrichtung in Bewegung gesetzt werden konnte. An ihm wurde, durch Cibanit isoliert, die zu bewegende Elektrode in der aus Fig. 1 hervorgehenden Weise befestigt.

Elektrische Bewegungsvorrichtungen mussten wegen der nicht zu vermeidenden, die Messungen störenden, Wechselfelder ausgeschlossen werden.

Bei den motoelektrischen Untersuchungen wurde die Turbine bis zu 3000 Touren pro Minute beansprucht; die Elektrode führte also bis zu 3000 Totalschwingungen aus.

Normalelement: Internationales *Weston*-Element (W.E.).

Die E.M.K. dieses Elementes ist durch die Gleichung $E_t = 1{,}0183 - 4{,}075 \times 10^{-5}$ $(t - 20)$ gegeben. t = Celsiusgrade. Herstellung nach *Ostwald-Luther*.

Kalomeldezinormalelektrode: Herstellung nach *Ostwald-Luther*. Mehrere nach diesem Verfahren hergestellte D.E. zeigten untereinander Potentialdifferenzen von weniger als 0,1 mV.

Röhrenvoltmeter (Fig. 2): Dem von uns verwandten Röhrenvoltmeter liegt das Einröhrensystem zugrunde, das hinsichtlich seiner allgemeinen Grundlagen und Leistungsfähigkeit insbesondere von *Fr. Müller*[1])[2]) unter Heranziehung der einschlägigen Literatur diskutiert worden ist. Ein Eingehen auf diese Punkte erübrigt sich daher an dieser Stelle. In einer solchen Anordnung tritt die hochisolierte Elektronenröhre an die Stelle des Nullinstrumentes des *Poggendorff*'schen Kompensationssystems.

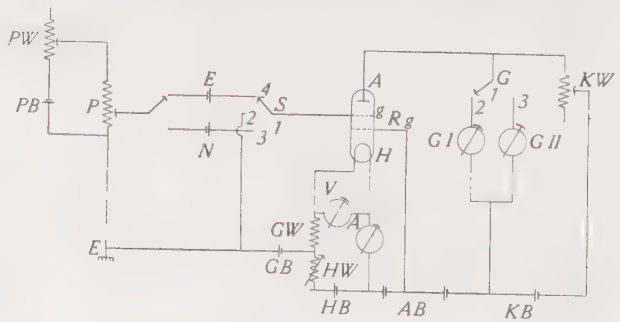


Fig. 2.

[1]) *Fr. Müller*, Z. El. Ch. **38**, 418 (1932).
[2]) *Fr. Müller*, Z. El. Ch., **42**, 32 (1936).

Die Möglichkeit der Bestimmung einer unbekannten E.M.K. mit Hilfe der Elektronenröhre beruht auf der praktisch trägheitslosen Steuerung des Anodenstromes durch eine im Gitterkreis wirkende Gleichspannung. Die Steuerung erfolgt nicht vollkommen stromlos; der die Zelle durchfliessende Strom ist jedoch bei den modernen Elektrometerröhren[1]) nur noch von einer Grössenordnung von etwa 10^{-13} Amp., so dass merkliche Veränderungen in der Zelle während der kurzen Zeit (etwa 30 sec.) des Stromflusses bei der eigentlichen Messung nicht auftreten. Der praktische Aufbau der Apparatur erfordert erhebliche Sorgfalt hinsichtlich Isolation und Abschirmung des gefährdeten Gitterkreises und der Auswahl der zur Verwendung gelangenden Batterien.

Die Ausführung der Messung besteht in der Durchführung folgender Massnahmen (Fig. 2):

1) Anschluss der Batterien PB, GB, HB, AB und KB. Einstellen der Heizspannung auf 3 Volt mit Hilfe des Heizwiderstandes HW. Man lässt die Röhre einige Minuten einbrennen und die Batterieen auf einen konstanten Stromfluss absinken.

2) Stellung des Schalters S: 1—2; Stellung des Schalters G: 1—2.

Der der E.M.K. der Gitterbatterie GB entsprechende Anodenstrom wird mit Hilfe der Kompensationsbatterie KB und des dazu gehörigen Widerstandes KW auf Null zurückgebracht. Der Grad der Kompensation wird zunächst über das weniger empfindliche Galvanometer G I beobachtet.

Die Feineinstellung erfolgt durch die Stellung des Schalters G: 1—3 über das hochempfindliche Galvanometer G II.

3) Stellung des Schalters S: 1—3.

Das zum Vergleich dienende Normalelement N ist in den Gitterkreis eingeführt. Das Galvanometer G II zeigt einen Ausschlag. Am direkt in Volt geeichten Potentiometer P wird der dem Normalelement bei der betreffenden Temperatur entsprechende E.M.K.-Wert eingestellt und der Zeiger des Galvanometers G II durch Variation des Widerstandes PW auf Null zurückgeführt.

4) Stellung des Schalters S: 1—4.

Die unbekannte E.M.K. des zu untersuchenden Elementes E liegt jetzt im Gitterkreis. Der Ausschlag des Galvanometers G II wird direkt mit Hilfe des Potentiometers P auf Null gebracht und der Wert der zu ermittelnden E.M.K. abgelesen.

Praktisch wird man mehrmals auf die Stufen 2 und 3 zwecks Kontrolle der Nullpunktkonstanz zurückgreifen.

Bei einiger Übung kann die Durchführung einer solchen Messung ausserordentlich rasch geschehen; insbesondere wird man die Stufe 4 keinesfalls mehr als 30 Sekunden bis 1 Minute einzuschalten haben, so dass bei einem Gitterstrom von etwa 4×10^{-13} Amp. der Zelle lediglich rund 10^{-11} Coulomb entzogen werden.

Kontrollrechnung.

Die E.M.K. der Ketten bei 25° C. Wie die Untersuchungen von *G. N. Lewis* und *R. Burian*[2]) zeigten, sind die Temperaturkoeffizienten der Ketten bei Zimmertemperatur in einem Intervall von ca. 20° praktisch konstant. Die nachfolgenden Messungen sind maximal 5° unterhalb 25° C vorgenommen worden, so dass die Konstanz der T.K. in dem erwähnten Intervall auch für die berechneten T.K. vorausgesetzt werden kann. Die E.M.K. der Ketten errechnet sich alsdann aus den bei der Temperatur ermittelten E.M.K.-Werten mit Hilfe der T.K. nach:

$$E_{298,2} = E_t - (25 - t) \cdot \frac{dE}{dT} \qquad (6)$$

[1]) T 113, A. E. G., Berlin.

[2]) *R. Burian*, Z. El. Ch. **37**, 238 (1931).

Zur Kontrolle der gemessenen E.M.K.-Werte werden, wie bereits betont, die von *A. Brester* ermittelten und z. Zt. wohl besten E.M.K.-Werte bei 25° C derselben Ketten herangezogen.

Der von *Brester* aus seinen Messungen durch Extrapolation ermittelte $_{Ag|DE}E^0$-Wert der Kette A:

$$_{Ag\|DE}E^0_{298,2} = 0{,}4636 \text{ V}$$

ergibt gegenüber der Wasserstoffnullelektrode (Aktivität = 1) den Wert

$$_{Ag|HE}E^0_{298,2} = 0{,}7987 \text{ V}$$

Lewis und *Randall*[1]) geben als besten Wert den von *Noyes* und *Brann*[2]) gefundenen Wert

$$_{Ag\|HE}E^0_{298,2} = 0{,}7995 \text{ V}$$

an.

Die nachfolgenden Messungen scheinen mehr für den *Brester*'schen E^0-Wert zu sprechen. Jedenfalls wird man den E^0-Wert nicht genauer als auf 0,5 mV festlegen können. Im geringeren Masse werden selbstverständlich auch die Einzelwerte geringen Schwankungen unterliegen dürfen. Berücksichtigt man noch die Unsicherheit, die durch die T.K. in die Berechnung der E-Werte nach Gleichung (6) eingeht, so wird man eine Übereinstimmung der errechneten mit den von *Brester* direkt bei 25° C gemessenen E-Werten bis auf max. 0,4 mV noch für gut und für eine motoelektrische Untersuchung als brauchbar erachten müssen. Die Streuung der experimentell ermittelten E.M.K.-Werte nimmt naturgemäss mit abnehmenden Konzentrationen zu. Sie erreichen normalerweise an Elektroden erster Art bereits bei Konzentrationen unterhalb 0,001-n. eine solche Grösse, dass es bisher zweifelhaft scheinen musste, ob durch die gemessene E.M.K. tatsächlich ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht charakterisiert wurde. Es liegen daher auch keine Messungen für Ketten unterhalb 0,001-n. vor. Wie wir jedoch zeigen können, gelingt es bei sorgfältigstem Vorgehen und unter Verwendung geeigneter Messvorrichtungen, noch Ketten bis zu einer Ag^+-Konzentration von 0,00001-n. mit einer Sicherheit von etwa 1 mV zu bestimmen.

Die Herstellung, Messung und motoelektrische Untersuchung solcher Ketten war deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil nach den Messungen von *St. Procopiu* und *V. Gheorghiu* ein wesentliches motoelektrisches Potential (mehrere mV) erst im Konzentrationsgebiet unterhalb 0,001-n. zu erwarten war.

Da keine zur Kontrolle geeigneten E.M.K.-Werte mit Ionenkonzentrationen unterhalb 0,001-n. vorliegen, wurden, um trotzdem eine hinreichende Prüfung der von uns gemessenen E.M.K.-Werte vorzunehmen, E.M.K.-Werte für 25° C aus dem *Brester*'schen E^0 der Ketten berechnet. Unter der zulässigen Annahme, dass die Aktivitätskoeffizienten von 0,0001- und 0,00001-normalen Ag-Ionenlösungen praktisch gleich 1 zu setzen sind, ergeben sich die gesuchten Potentialdifferenzen entsprechend der Gleichung (4) zu:

$$_{Ag/DE}E_T = {}_{Ag/DE}E^0{}_T + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln c_{Ag^+} \qquad (7)$$

Wie die *Henderson*'sche Formel erschen lässt, können bei $AgNO_3$-Konzentrationen von 10^{-4}- und 10^{-5}-normal die Flüssigkeitspotentiale praktisch vernachlässigt werden, so dass die E.M.K. bei den genannten Ag^+-Ionenkonzentrationen und der Temperatur von 298,2 K (25° C) der Kette A direkt aus der Gleichung (7) ermittelt werden kann.

Die Temperaturkoeffizienten der untersuchten Ketten.

Die Temperaturkoeffizienten der Galvaniketten wurden teils bekannten Messungen entnommen, teils theoretisch ermittelt. Die theoretische Berechnung wurde auf Grund folgender allgemeiner Prinzipien vorgenommen:

[1]) *Lewis* und *Randall*, Thermodynamik.
[2]) *Noyes* und *Brann*, l. c.

Aus der Grundgleichung für die E.M.K. einer idealen Kette

$$E = \Sigma \Delta \varphi$$

folgt für den Temperaturkoeffizienten:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{d\,{}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi}{dT} + \frac{d\,{}^{\mathrm{II}}\Delta^{\mathrm{III}}\varphi}{dT} + \cdots$$

Auf den speziellen Fall der Kette A angewandt, erhält man unter Vernachlässigung der Temperaturkoeffizienten der an sich nur etwa 1 mV grossen Flüssigkeitspotentiale:

$$\frac{d\,{}_{\mathrm{Ag/DE}}E}{dT} = \frac{d\,{}^{\mathrm{Ag}}\Delta^{\mathrm{Ag\cdot aq}}\varphi}{dT} + \frac{d\overset{\mathrm{D.E.}}{\Delta}\varphi}{dT} \tag{8}$$

Der Temperaturkoeffizient der Dezinormal-Kalomelektrode ist durch die Messungen von *Richards*[1]) bekannt. Der Temperaturkoeffizient des Galvanipotentials am System Ag/Ag·aq konnte nur für einige Konzentrationen den Untersuchungen von *G. N. Lewis* sowie von *R. Burian* entnommen werden und wurde im übrigen unter Verwendung bekannter Grössen theoretisch ermittelt.

Durch Differentiation der Gleichung für das Galvanipotential

$${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi = {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi^0 + \frac{RT}{z\cdot\mathfrak{F}} \ln f_{i\,\mathrm{II}} c_i$$

nach der (absoluten) Temperatur erhält man:

$$\frac{d\,{}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi}{dT} = \frac{d\,{}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi}{dT} + \frac{R}{z_i\mathfrak{F}} \ln f_{i\,\mathrm{II}} c_i + \frac{RT}{z_i\mathfrak{F}} \frac{d \ln f_i}{dT} + \frac{RT}{z_i\mathfrak{F}} d \ln {}_{\mathrm{II}} c_i$$

Da kein *Soret*-Effekt auftritt, kommt das dritte Glied in Fortfall. Nach *G. N. Lewis* ist der Aktivitätskoeffizient (f_i) verdünnter Lösung (unterhalb 0,01-n.) temperaturunabhängig. Da vorstehende Berechnung nur für Konzentrationen unterhalb der genannten Grenze anzuwenden sein wird, darf auch das zweite Glied vernachlässigt werden. Für den Temperaturkoeffizienten der E.M.K. der Kette A erhält man somit insgesamt:

$$\frac{d\,{}_{\mathrm{Ag/DE}}E}{dT} = \frac{d\,{}^{\mathrm{Ag}}\Delta^{\mathrm{Ag\cdot aq}}\varphi^0}{dT} + \frac{R}{z\,\mathfrak{F}} \ln f_{\mathrm{Ag\cdot}}\, c_{\mathrm{Ag\cdot}} + \frac{d\overset{\mathrm{D.E.}}{\Delta}\varphi}{dT} \tag{9}$$

Zahlenwerte der Temperaturkoeffizienten der Ketten A und B.

Kette A.

Mit Hilfe der Werte

(Lewis) $\dfrac{d\,{}_{\mathrm{Ag/DE}}E}{dT}$ ($[AgNO_3]aq = 10^{-1}$-n.) $= -0{,}00123$ V/Grad

(Burian) $\dfrac{d\,{}^{\mathrm{Ag}}\Delta^{\mathrm{Ag\cdot aq}}\varphi}{dT}$ ($[AgNO_3]aq = 10^{-2}$-n.) $= -0{,}00065$ V/Grad

(Richards) $\dfrac{d\overset{\mathrm{D.E.}}{\Delta}\varphi}{dT}$ $= -0{,}00079$ V/Grad

sowie der Aktivitätskoeffizienten:

(Lewis) $f_{\mathrm{Ag\cdot}}$ ($[AgNO_3]aq = 10^{-3}$-n.) $= 0{,}97$

$f_{\mathrm{Ag\cdot}}$ ($[AgNO_3]aq = 10^{-4}$-n.) ≈ 1

$f_{\mathrm{Ag\cdot}}$ ($[AgNO_3]aq = 10^{-5}$-n.) ≈ 1

erhält man auf Grund der Gleichungen (9) und (10) für die T.K. der Kette A:

[1]) *Richards*, Z. El. Ch. **24**, 39 (1897).

Tabelle 1.

Temperaturkoeffizienten der Kette A.

$[AgNO_3]aq$ (Mol/L)	dE/dT (V/Grad)
10^{-1}	− 0,0012
10^{-2}	− 0,00144
10^{-3}	− 0,00164
10^{-4}	− 0,00183
10^{-5}	− 0,00203

Kette B:

Experimentelle Angaben über die Temperaturkoeffizienten des Galvanipotentials des Systems $Ag(s)/Ag_2SO_4aq$ liegen nicht vor. Von einer rein theoretischen Berechnung wurde abgesehen, dagegen wurden die experimentellen Bedingungen so gestaltet, dass die Versuchstemperaturen lediglich um wenige Zehntelgrad ober- oder unterhalb 298,2 K (25° C) zu liegen kamen. Da die T.K. der Ketten bei den verwandten Ag_2SO_4-Konzentrationen zwischen ein bis zwei Millivolt liegen müssen, wird man innerhalb der kleinen Temperaturintervalle, ohne einen grossen Fehler zu begehen, mit einem mittleren Temperaturkoeffizienten der Kette B von:

$$\frac{dE}{dT} = -0{,}0015 \text{ Volt/Grad}$$

rechnen können.

Da die grösste Abweichung von 25° C lediglich 0,4° betrug, kann der maximale Fehler des berechneten Galvanipotentials 0,2 mV nicht übersteigen. Der Fehler liegt also noch innerhalb der zulässigen Streuung.

Untersuchungsergebnisse:

Kette A:

$[AgNO_3]aq$ (Mol/L)	Temperatur (Cels.)	$_{Ag/DE}E_t$ (Volt)	$_{Ag/DE}E_{298,2}$ (Volt) (n. Gl. (7))	$_{Ag/DE}E_{298,2}$ (Volt)	$e(\xi)$ (Mv)
10^{-1}	21,3°	0,4025	0,3980	0,3980[1])	0,0
	23,3°	0,4000	0,3979		0,0
	23,4°	0,4011	0,3980		0,0
10^{-2}	23,4°	0,3456	0,3433	0,3433[1])	0,0
	20,7°	0,3495	0,3432		0,0
	22,2°	0,3472	0,3432		0,0
10^{-3}	21,5°	0,2914	0,2857	0,2856[1])	0,0
	21,5°	0,2915	0,2858		0,0
	20,3°	0,2934	0,2857		0,0
10^{-4}	23,6°	0,2295	0,2269	0,2272[2])	0,0
	20,6°	0,2350	0,2270		0,0
	21,2°	0,2340	0,2270		0,0
	23,8°	0,2290	0,2268		0,0
	22,4	0,2318	0,2270		0,0
10^{-5}	21,5°	0,1759	0,1688	0,1681[2])	0,1
	23,3°	0,1715	0,1680		0,0
	22,8°	0,1723	0,1678		0,0

[1]) n. *Brester*, l. c. [2]) n. Gl. (8).

Kette B:

$[Ag_2SO_4]aq$ (Mol/L)	Temperatur (Cels.)	$_{Ag/DE}E_t$ (Volt)	$_{Ag/DE}E_{298,2}$ (Volt) (n. Gl. (7))	$_{Ag/DE}E_{298,2}$ (Volt)	$e(\xi)$ (Mv)
0,02	25,1°	0,3578	0,3579	0,3579[1])	0,0
	24,8°	0,3583	0,3580		0,0
	24,7°	0,3584	0,3579		0,0
0,006	25,0°	0,3299	0,3299	0,3298[1])	0,0
	24,6°	0,3304	0,3298		0,0
	24,7°	0,3303	0,3298		0,0
0,002	24,9°	0,3031	0,3030	0,3031[1])	0,0
	25,2°	0,3029	0,3032		0,0
	24,8°	0,3034	0,3031		0,0

Zusammenfassung.

1) Es wird gezeigt, dass der sogenannte motoelektrische Effekt als Summe zweier Effekte aufzutreten vermag, nämlich

a) des elektrokinetischen Transversaleffekts (Folge des Eingriffes in die diffuse Doppelschicht der Phasentrennungsfläche);

b) des Konvektionseffekts (Folge des Eingriffes in die in der Lösung vorhandenen Diffusionsschichten).

2) Die behauptete elektrokinetische Natur gewisser motoelektrischer Erscheinungen ist daher nur an Systemen prüfbar, in denen der Konvektionseffekt verschwindet, m. a. W.: nur an Systemen, die sich in einem echten elektrochemischen Gleichgewicht befinden. Untersuchungen an Systemen, denen diese Bedingungen nicht auferlegt wurden, müssen als unzureichend abgelehnt werden.

3) Es wird dargelegt, dass eine Erreichung des elektrochemischen Gleichgewichtszustandes nur an Zweiphasensystemen mit einer potentialbestimmenden Ionenart in praktisch tragbaren Zeiträumen zu erwarten und in einfacher Weise zu kontrollieren ist.

4) Es wird die Herstellung von Ag(s)/Ag·aq-Systemen beschrieben, die allen gestellten Anforderungen genügen.

5) Die mit Hilfe einer geeigneten Methode durchgeführten motoelektrischen Untersuchungen an in elektrochemischen Gleichgewicht befindlichen Zweiphasensystemen ergeben, dass durch Relativbewegungen der Phasen kein motoelektrischer (elektrokinetischer) Effekt erzeugt werden kann.

Die gegenteiligen Behauptungen sind als Ergebnisse ungeeigneter Untersuchungsverfahren abzulehnen.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. *A. L. Bernoulli*, danke ich auch an dieser Stelle für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, und das der Durchführung entgegengebrachte Interesse.

[1]) n. *Brester*, l. c.

Curriculum vitae.

Ich, Josef Kaspar, wurde am 28. August 1911 als Sohn des Apothekers Maximilian Kaspar und seiner Frau Martha, geb. Trapp, in München geboren und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

In Berlin-Tegel und in Oberhausen (Rhld.) besuchte ich die Vorschulen der Reformrealgymnasien und vom Frühjahr 1923 bis zum Herbst 1929 die staatlich anerkannte Privatschule (Oberrealschule) Schloss Bischofstein bei Lengenfeld und Stein (Eichsfeld). Ostern 1927 legte ich dort vor der staatlichen Prüfungskommission die Reifeprüfung (Einjährigenprüfung) ab. Vom Herbst 1929 bis Ostern 1930 besuchte ich die Privatschule Thie in Berlin und bestand Ostern 1930 das Abitur vor der staatlichen Prüfungskommission an der Oberrealschule Berlin-Lichterfelde.

An der Universität Berlin studierte ich von Ostern 1930 bis Sommer 1931 Medizin und von Herbst 1931 bis Sommer 1933 Chemie. Ostern 1933 legte ich bei Herrn Prof. E. H. Riesenfeld den 1. Teil des chemischen Verbandsexamens ab.

Nachdem ich in der Zwischenzeit beruflich tätig war, setzte ich im Herbst 1935 meine Studien an der Universität Basel fort und begann im Frühjahr 1936 an der Physikalisch-Chemischen Anstalt unter Leitung von Herrn Prof. A. L. Bernoulli mit der vorliegenden Dissertation.

An den Universitäten Berlin und Basel besuchte ich Übungen und Vorlesungen mathematisch-naturwissenschaftlicher und philosophischer Richtung bei den Herren Professoren und Privatdozenten Schlenk, Nernst, Wehnelt, Steudel, Diels, Trendelenburg, Schröter, Riesenfeld, Schmidt, Bodenstein, Bernoulli, Schmalenbach, Wehrli und Miescher.

Basel, den 22. November 1937.